

**Electron tube cathode.**

Patent Number: ☐ EP0445956, A3, B1

Publication date: 1991-09-11

Inventor(s): FUKUYAMA KEIJI C O MITSUBISHI (JP); WATANABE KEIJI C O MITSUBISHI (JP); KAMATA TOYOKAZU C O MITSUBISHI (JP); NAKANISHI HISAO C O MITSUBISHI (JP); OHIRA TAKUYA C O MITSUBISHI DE (JP); SAITO MASATO C O MITSUBISHI DE (JP); SANO KINJIRO C O MITSUBISHI DE (JP); SHINJOU TAKASHI C O MITSUBISHI (JP); SUZUKI RYO C O MITSUBISHI DENK (JP)

Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP (JP)

Requested Patent: ☐ JP3257735

Application Number: EP19910301590 19910227

Priority Number (s): JP19900056855 19900307

IPC Classification: H01J1/14 ; H01J1/20 ; H01J29/04

EC Classification: H01J29/04, H01J1/142

Equivalents: CA2037675, DE69101797D, DE69101797T, JP2758244B2, KR9311964, ☐ US5118984

**Abstract**

An electron tube cathode which comprises, in order, a base (11) containing nickel as the main ingredient and further containing a reducing agent, a metal layer (14) containing tungsten and/or molybdenum and an emissive material layer (15) containing an alkali earth metal oxide as the main ingredient and 0.01 to 25 wt% of a rare earth metal oxide, said alkali earth metal oxide comprising barium oxide, has enhanced life



characteristics especially during operation at a high current density, such as not less than 2A/cm<2>.

Data supplied from the esp@cenet database - I2







(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6

(11) 등록번호 특 1993-0011964

H01J 1 /20

(24) 등록일자 1993년 12월 23일

(21) 출원번호 App.

특 1991-0003145

(65) 공개번호

특 1991-0017481

(22) 출원일자

1991년 02월 27일

(43) 공개일자

1991년 11월 05일

(30) 우선권 주장

2-56855 1990년 03월 07일 일본(JP)

(73) 특허권자

미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 시기 모리아  
일본국 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2-2-3

(72) 발명자

사이토 마사토

일본국 가나가와켄 가마꾸라시 오후나 2-14-40 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 세이까쯔  
시스템겐꾸쇼내

스즈끼 료

일본국 가나가와켄 가마꾸라시 오후나 2-14-40 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 세이까쯔  
시스템겐꾸쇼내

후쿠야마 게이치

일본국 가나가와켄 가마꾸라시 오후나 2-14-40 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 세이까쯔  
시스템겐꾸쇼내

오하라 다쿠아

일본국 가나가와켄 가마꾸라시 오후나 2-14-40 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 세이까쯔  
시스템겐꾸쇼내

와타나베 게이치

일본국 가나가와켄 가마꾸라시 오후나 2-14-40 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 세이까쯔  
시스템겐꾸쇼내

나카니시 히사오

일본국 교토후 나가오까교시 바바즈쇼 1 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 교토세이사꾸쇼내  
사노 긴지로

일본국 교토후 나가오까교시 바바즈쇼 1 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 교토세이사꾸쇼내

가마타 도요카즈

일본국 교토후 나가오까교시 바바즈쇼 1 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 교토세이사꾸쇼내

신조 다카시

일본국 교토후 나가오까교시 바바즈쇼 1 미쯔비시덴끼 가부시끼가이샤 교토세이사꾸쇼내

(74) 대리인

백남기

심사관 : 김원준  
(책자공보 제3495호)

(54) 전자관용 음극

요약

내용 없음.

대표도



## 명세서

## [발명의 명칭]

전자관용 음극

## [도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 1실시예를 도시한 단면도.

제2도는 본 발명을 실시해서 이루어지는 전자관용 음극을 장착한 브라운관의 수명 시험 시간과 방사 전류비를 도시한 특성도.

제3도는 종래의 전자관용 음극의 구조를 도시한 단면도.

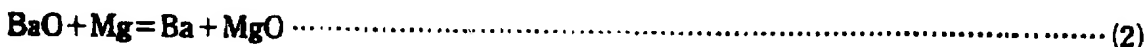
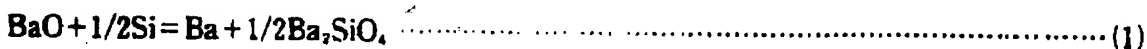
## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 TV용 브라운관 등에 사용되는 전자관용 음극의 개량에 관한 것이다.

제3도는 예를들면 일본국 특허 공고공보 소화64-5417호에 개시되어 있는 바와 같은 TV용 브라운관이나 촬상관에 사용되고 있는 전자관용 음극을 도시한 것으로, 도면에 있어서 (1)은 실리콘(Si), 마그네슘(Mg) 등의 환원성 원소를 미량 포함하는 주성분이 니켈로 이루어지는 베이스, (2)는 니크롬 등으로 구성된 음극 슬리브, (5)는 이 베이스(1)의 상면에 피착되고, 적어도 바륨을 포함하며, 그밖에 스트론튬 또는 칼슘을 포함하는 알칼리 토류 금속 산화물(11)을 주성분으로 하고, 0.1~20중량%의 산화 스칸듐 등의 희토류 금속 산화물(12)를 포함한 전자 방사물질층, (3)은 상기 베이스(1)내에 배치된 히터로서, 가열에 의해서 상기 전자 방사 물질층(5)로부터 열전자를 방출시키는 것이다.

다음에, 이와 같이 구성된 전자관용 음극에 있어서 베이스(1)로의 전자방사 물질층(5)의 피착 방법에 대해서 설명하면, 먼저 바륨, 스트론튬, 칼슘의 3원 탄산염과, 소정량의 산화 스칸듐의 바인더 및 용해제와 함께 혼합하여 혼합액을 만든다. 이 혼합액을 베이스(1)상에 스프레이법에 의해 약 80 $\mu$ m의 두께로 도포하고, 그후 브라운관의 진공 배기공정 중에 히터(3)에 의해서 가열한다. 이때, 알칼리 토류 금속의 탄산염은 알칼리 토류 금속 산화물로 바뀐다. 그후, 알칼리 토류 금속 산화물의 일부를 환원하여 반도체적 성질을 갖도록 활성화를 실행하는 것에 의해, 베이스(1)상에 알칼리 토류 금속 산화물(11)과 희토류 금속 산화물(12)와의 혼합물로 이루어지는 전자 방사 물질층(5)을 피착하고 있는 것이다.

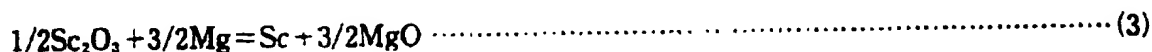
이 활성화 공정에 있어서, 알칼리 토류 금속 산화물의 일부는 다음과 같이 반응하고 있는 것이다. 즉, 베이스(1)중에 함유된 실리콘, 마그네슘 등의 환원성 원소는 확산에 의해 알칼리 토류 금속 산화물(11)과 베이스(1)의 계면으로 이동하여 토류금속 산화물과 반응한다. 예를들면, 알칼리 토류 금속 산화물로서 산화 바륨(BaO)이면 다음(1), (2)식과 같이 반응하는 것이다.



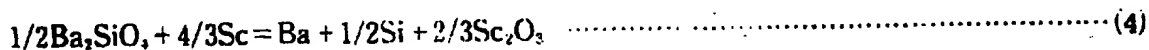
이들의 반응의 결과; 베이스(1)상에 피착 형성된 알칼리 토류 금속 산화물(11)의 일부가 환원되어 산소결핍형의 반도체로 되어 전자 방사가 용이하게 된다. 전자 방사 물질층에 희토류 금속산화물이 포함되지 않은 경우에 있어서 음극 온도 700~800℃의 동작 온도에서 0.5~0.8f/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 동작이 가능하고, 전자 방사 물질층중에 희토류 금속 산화물이 포함



된 경우에 있어서 1.32~2.64/㎢의 전류밀도 동작이 가능하게 된다. 일반적으로 산화물 음극의 전자 방사 능력은 산화물 중의 과잉 Ba의 존재량에 의존하므로, 희토류 금속 산화물이 포함되지 않은 경우에는 고전류 동작에 필요한 충분한 과잉 Ba의 공급이 얻어지지 않아 동작가능한 전류밀도가 작다. 즉, 상기한 반응시에 생성되는 부생성물로서 중간층이라 불리어 지는 산화마그네슘(MgO)이나 바륨실리케이트 (BaSiO<sub>3</sub>)가 베이스(1)의 니켈의 결정입자 경계나 베이스(1)과 전자 방사 물질층(5)의 계면에 집중적으로 형성되므로, 상기 (1)식 및 (2)식의 반응이 이들 중간층중의 마그네슘 및 실리콘의 확산 속도로 제어되어 과잉 Ba의 공급이 충분하게 이루어지지 않는다. 전자 방사 물질층중에 희토류 금속 산화물이 포함되는 경우는 산화 스칸듐(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 예로 해서 설명하면, 음극 동작시의 베이스(1)과 전자 방사 물질층(5)의 계면에서는 베이스(1) 내를 확산 이동해 온 환원제의 일부와 산화 스칸듐(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 다음의 (3)식과 같이 반응해서 소량의 금속 형상의 스칸듐이 생성되고, 금속형상의 스칸듐의 일부는 베이스(1)의 니켈중에 고체 형상으로 용해하고 일부는 상기 계면에 존재한다.



(3)식과 같이 반응하여 형성된 금속형상의 스칸듐의 베이스(1)상 또는 베이스(1)의 니켈의 입자 경계에 형성된 상기 중간층을 다음의 (4)식과 같이 분해하는 작용을 가지므로, 과잉 Ba의 공급이 개선되고, 희토류 금속 산화물이 포함되지 않은 경우보다 고전류 밀도동작이 가능하게 된다고 고려되고 있다.



또, 일본국 특허 공개공보 소화52-91358호에는 기계적 강도를 증대하는 W, Mo 등의 고용점 금속과 Mg, Al, Si, Zr 등의 환원제를 함유하는 Ni합금으로 이루어지는 베이스상에서 전자 방사 물질층이 피착되는 면에 Ni-W, Ni-Mo 등의 합금층을 코팅하는 직열형(direct-heated type)의 음극 기술이 개시되어 있다.

또, 일본국 공개공보 평성2-75128호에는 니켈 베이스 금속면에 바륨을 포함하는 알칼리 토류의 산화물층이 형성되고, 이 산화물층에는 스칸듐을 포함하여, 니켈 베이스 금속과 상기 산화물층 사이에 백금, 이리듐, 로듐 중의 어느것인가 1종 이상을 포함하는 금속층이 형성된 음극 기술이 개시되어 있다.

이와 같이 구성된 전자관용 음극에 있어서는 희토류 금속 산화물이 과잉 Ba의 공급을 개선하지만, 과잉 Ba의 공급 속도는 베이스의 니켈중의 환원제의 확산속도로 제어되어 2/㎢ 이상의 고전류 밀도 동작에서의 수명 특성은 현저하게 낮게 된다는 문제를 갖고 있었다.

또, 후자에 나타난 것에 있어서는 일본국 특허 공개공보 소화52-91358호에 개시된 기술에서는 베이스 자체에 전류를 흐르게 하여 그 발열을 이용하여 전자 방사 물질층으로부터 열전자를 방출시키는 직열형 음극고유의 문제점인 베이스의 열변형을 Ni-W, Ni-Mo 등의 합금층을 베이스상에 코팅하는 것에 의해서 개선하는 것으로, 고전류 밀도 동작을 가능하게 할 수 없었다.

또, 일본국 특허 공개공보 평성2-75128호에서는 베이스상의 금속층은 텅스텐 또는 몰리브덴보다 환원성이 작은 금속이므로, 산화 바륨을 환원하는 효과는 거의 없어 고전류 밀도 동작을 가능하게 할 수 없었다.

본 발명에 관한 전자관용 음극은 주성분이 니켈로 이루어지고, Si, Mg, W, Zr, Al 중의 적어도 1종 이상을 포함하는 금속층 (13) 및 상기 금속층(13)상에 피착되고, 적어도 바륨을 포함하는 알칼리 토류 금속의 산화물(11)을 주성분으로 하여 0.01~25중량 %의 희토류 금속 산화물을 포함하는 전자 방사 물질층을 포함하는 구성으로 되어 있다.

본 발명에 있어서는 베이스중의 환원제에 부가하여 베이스상에 형성된 금속층이 Ba의 공급에 기여함과 동시에, 계면에서 이 금속층이 안정해서 중간층의 분해 효과를 갖는 희토류 금속의 생성에도 기여하므로, 특히 2/㎢이상의 고전류 밀도 동작에서의 수명 특성이 현저하게 향상하는 것이다.

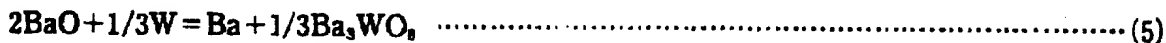
다음에 본 발명의 1실시예를 제1도에 따라서 설명한다. 도면에 있어서, (13)은 베이스(1)의 상면에 형성된, 예를들면



W, Mo의 적어도 1종 이상을 포함하는 금속층, (5)는 이 금속층(13)상에 피착되고, 적어도 바륨을 포함하며, 그 밖에 스트론튬 또는 칼슘을 포함하는 알칼리 토류 금속 산화물(11)을 주성분으로 하고, 0.01~25중량%의 산화 스칸듐, 산화 이트륨 등의 희토류 금속 산화물을 포함하는 전자 방사 물질층이다.

다음에, 이와 같이 구성된 전자관용 음극에 있어서 베이스(1)로의 금속층(13)의 형성 방법에 대해서 설명하면, 먼저 소량의 Si, Mg를 함유하는 Ni 베이스(1)를 음극 슬리브(2)에 용접한후, 이 음극 베이스부를 예열하면 전자빔 증착 장치내에 배치하고,  $10^{-6}$ ~ $10^{-8}$ Torr 정도의 진공 분위기중에서 W를 전자빔으로 가열 증착하는 것이다. 그후, 이 음극 베이스부를 예열하면 수소 분위기중에서 800~1100℃에서 가열처리를 하지만, 이것은 상기 금속층(13)내부 또는 표면에 잔존하는 산소 등의 불순물을 제거하고, 또 이 금속층(13)을 소결 또는 재결정화 또는 베이스(1)중으로의 확산을 시키기 위함이다. 이와 같은 방법으로 금속층(13)이 형성된 음극 베이스부상에 종래와 마찬가지로 전자방사 물질층(5)를 피착 형성하는 것이다. 제2도는 이와 같은 방법으로 형성한 본 발명을 실시해서 이루어지는 전자관용 음극을 통상의 TV장치용 브라운관에 장착하고, 통상의 배기 공정을 거쳐서 완성한 브라운관을 전류 밀도 2/㎢의 조건에서 동작시켰을 때의 수명특성을 종래예와 비교해서 도시한 것이다. 여기에서, 금속층(13)으로서는 막두께 0.2μm의 W막을 형성하고, 수소 분위기중에서 1000℃에서 가열처리를 실시하였다. 또, 전자 방사 물질층(5)로서는 비교를 위해 실시예 및 종래예와 함께 함께 3중량%의 산화 스칸듐을 포함하는 알칼리 토류 금속 산화물(11)을 사용하였다. 이 제2도에서 명확한 바와 같이, 본 실시예의 것은 종래예의 것에 비해 수명중의 방사 저하가 현저하게 적은 것이다.

이와 같이, 본 발명을 실시해서 이루어지는 전자관용 음극의 우수한 특성의 원인은 다음과 같이 고려된다. 즉, 본 발명의 금속층(13)은 막두께가 얇은 층으로 형성되어 있으므로, 동작시에 있어서 금속층(13)은 베이스(1)의 Ni의 결정입자 상에만 분포하고, 이 Ni의 결정입자 경계는 베이스(1)의 상면에서 전자 방사 물질층(5)측으로 노출하고 있으므로, 베이스(1)중의 환원제는 금속층(13)의 영향을 받지않아 상술한 반응식(1), (2)에 따라서 과잉 Ba를 공급한다. 그것에 부가하여, 금속층(13)인 W는 다음의 (5)식과 같이 전자 방사 물질층(5)의 환원에 의한 과잉 Ba의 공급에도 기여한다.



또, W는 베이스(1)중의 환원제인 Si, Mg보다도 환원성이 작지만, 베이스(1)의 Ni 입자상 및 Ni 입자내에 분포하고 있으므로, 전자 방사 물질층(5)내의 산화 스칸듐과의 반응이 비교적 용이하게 일어나고, 중간층 분해의 효과를 갖는 Sc의 생성에도 기여한다.

또, 에이징 직후의 베이스 금속 표면 및 깊이 방향에서의 W의 분포를 오제 분석 장치로 조사한 결과, W가 기판 금속 깊이 방향으로 대략 균일하게 확산하고 있는 것을 알았다. 즉, W는 상기 가열 처리시 및 음극 동작시에 Ni 입자중으로 대략 균일하게 확산하고 있으므로, Ni 베이스중의 입자 경계를 확산하는 환원제의 Si, Mg의 환원 효과는 유지되면서 W층의 부여한 효과가 얻어지는 것이다.

금속층(13)이 W인 경우를 예로서 설명하였지만, 금속층(13)은 W 또는 Mo의 적어도 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 그 이유는 Mo는 W보다도 환원성이 다소 작지만 W와 유사한 특성을 갖고, W와 마찬가지로 Ni와 금속 화합물을 형성하므로 베이스의 가열처리물 또는 음극의 동작중에 Ni 입자내로 확산하여 균일한 Ni-Mo층을 형성하고, 상술한 W의 효과와 마찬가지로 지인 효과가 얻어지기 때문이다.

상기 금속층(13)으로서는 베이스(1)중의 환원제의 구성에 의존하지만, W, Mo 등의 적어도 1종의 금속을 선택하면 좋다. 또, 상기 금속층(13)은 W, Mo의 적어도 1종 이상의 금속에 Ni, Pt, Ir, Rh 등을 추가하는 것도 가능하다.

또, 상기 금속층(13)의 두께가 2.0μm이하인 것이 바람직하고, 특히 0.8μm이하이면 고전류 밀도 동작에서의 수명 특성 향상이 현저하다. 이것은 금속층(13)의 두께가 2.0μm 이상에서는 베이스(1)중의 환원 원소의 전자 방사 물질층(5)로의 확산이 이 금속층(13)에 의해 제어되어 환원 원소에 의한 Ba공급이 부족하기 때문이다.

또 희토류 금속 산화물로서는  $SrO_2$ ,  $Y_2O_3$  또는 쌍방의 혼합물이 효과가 현저하며, 그 혼합비도 0.01~9중량%에서 가장 현저한 효과가 얻어졌다.



금속층이 형성된 베이스는 진공중 또는 환원 분위기중에서 최고 온도가 800~1100℃에서 가열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 가열처리에 의해 금속층(13)을 주로 베이스(1)의 Ni 입자상에 분포하도록 제어하는 것이 가능하게 되고, 베이스(1)중의 환원 원소의 전자 방사 물질층(5)로의 확산을 적정하게 유지할 수 있다.

환원제로서는 Si, Mg, W, Zr, Al 등의 적어도 1종 이상을 사용하지만, Si, Mg의 적어도 1종 이상을 포함하는 경우에 효과가 현저하다.

본 발명을 실시해서 이루어지는 전자관용 음극은 TV용 브라운관이나 촬상관에 적용 가능하지만, 투사형 TV 또는 대형 TV 등의 브라운관에 적용해서 고전류로 동작하는 것에 의해서, 고휘도화를 실현할 수 있다. 특히, 하이비전 TV용 브라운관의 고휘도화에 유효하다. 또, 디스플레이 모니터용 브라운관에 고전류 밀도로 적용하는 것에 의해, 즉 전류 인출 면적을 종래보다도 작게 해서 적용하는 것에 의해 종래보다도 고선명의 브라운관을 실현할 수 있다.

본 발명은 이상 기술한 바와 같이, 적어도 1종의 환원제를 함유해서 이루어지는 베이스상에 텅스텐 또는 몰리브덴의 적어도 1종이상의 금속을 포함하는 금속층을 형성하고, 이 금속층상에 적어도 바륨을 포함하는 알칼리 토류 금속 산화물을 주성분으로 하여 0.01~25중량%의 희토류 금속 산화물을 포함하는 전자 방사 물질층을 피착형상시켰으므로, 종래의 산화물 음극에서는 적용이 곤란하였던 2f/cm<sup>2</sup> 이상의 고전류 밀도 동작을 가능하게 하고, 종래에서는 곤란하였던 고휘도, 고선명의 브라운관을 실현하는 효과를 갖는다.

#### (57) 청구의 범위

청구항 1. 주성분이 니켈로 이루어지고, Si, Mg, W, Zr, Al 중의 적어도 1종의 환원제를 함유해서 이루어지는 베이스(1), 상기 베이스(1)의 상면에 형성되고, W, Mo 중의 적어도 1종 이상을 포함하는 금속층(13), 상기 금속층(13)상에 피착되고, 적어도 바륨을 포함하는 알칼리 토류 금속 산화물(11)을 주성분으로 하여 0.01~25중량%의 희토류 금속 산화물을 포함하는 전자 방사 물질층을 포함하는 전자관용 음극.

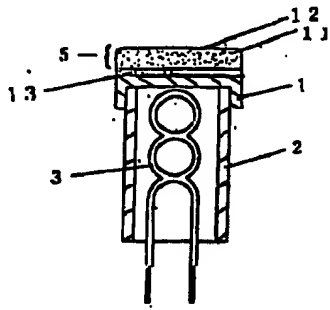
청구항 2. 특허청구의 범위 제1항에 있어서, 상기 금속층의 두께가 2.0μm 이하인 전자관용 음극.

청구항 3. 특허청구의 범위 제1항에 있어서, 상기 금속층을 형성한 베이스는 진공중 또는 환원 분위기 중에서 최고 온도가 800~1100℃에서 가열 처리를 실시하는 전자관용 음극.

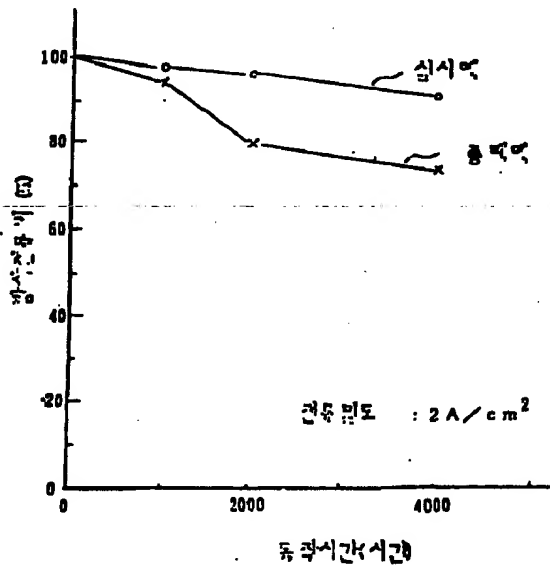
도면

도면1





도면2



도면3

